

聚酰胺热氧化降解机理*

李荣福 胡兴洲

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 通过详细分析测定反应产物,研究了聚酰胺(PA6)的热氧化降解机理.用化学方法测定了 PA6 热氧化过程中几种主要基团含量的变化,对 PA6 热氧化的气相挥发产物进行收集和分析鉴定,还对经过氧化的 PA6 样品进行水解并用 GC-MS 法对水解产物进行了分析鉴定.在这些实验结果的基础上,提出了较完整的聚酰胺热氧化降解机理.该机理包含了自由基在与酰胺基的羰基相连的亚甲基上的夺氢反应及一系列自由基加成环化和诱导断链的反应,能很好地解释反应产物的分析结果.

关键词 聚酰胺,热氧化降解,机理,自由基反应

关于脂肪聚酰胺(尼龙)的热氧化降解,已有不少研究报道^[1-6].根据吸氧曲线及氧化产物分析结果,Levantovskaya^[1]等最先提出了聚酰胺热氧化的自由基链反应机理.但是,聚酰胺热氧化降解是极其复杂的过程,反应过程和高分子宏观性质变化之间的关系也很复杂,Levantovskaya 机理只是提供了若干基本的反应过程和说明了一些重要初期产物的生成,还不能解释这些初期产物的进一步转化规律,也不能解释一些重要宏观性质的变化,如氧化变色问题.本工作以尼龙 6 为研究对象,通过分析测定尼龙 6 氧化过程中分子链上产生的主要基团变化,分析鉴定氧化过程中的气相挥发产物和尼龙 6 氧化后水解产物的结构,获得了尼龙 6 热氧化降解过程中发生的各种化学反应的比较全面的认识,并在此基础上提出了比较全面的聚酰胺热氧化降解的机理.关于产生颜色的反应产物的结构鉴定和热氧化变色机理的研究结果已另文报道^[7].

1 实验部分

1.1 原料

尼龙 6-II 型树脂,上海塑料十八厂产品.实验中使用的药品均为 AR 级试剂.

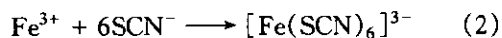
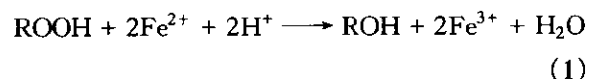
1.2 制样

将 II 型尼龙 6 树脂在热压机上于 $(230 \pm 2)^\circ\text{C}$ 热压成膜,厚度约为 80—120 μm .压成的膜用异丙醇在索氏抽提器中抽提 48h,以除去其中杂质,而后阴干,再在真空烘箱中于 80°C 抽真空以除去

剩余溶剂异丙醇,制得原始样品.将这些样品放入热老化箱中于 120°C 进行热氧化降解,即制得经过不同时间氧化的样品,此样品用于测定化学基团的变化及进行水解以测定水解产物.

1.3 热氧化降解过程中化学基团变化的测定

氢过氧化物的测定采用氧化还原与紫外吸收相结合的方法^[5,8],反应式如下:



通过测定反应液在 524nm 处的吸光度,可算出样品中氢过氧化物的含量.端氨基及端羧基的含量采用酸碱滴定法来测定.样品溶于热的苯甲醇中,并趁热先用 0.1mol/L 的 KOH 乙二醇溶液滴定羧基,再用 0.1mol/L 的 HCl 乙二醇溶液反滴定测定氨基含量.羰基则用 2,4-二硝基苯肼^[8]进行衍生,而后通过测定在 375nm 处的紫外吸收来测定.

1.4 气相挥发产物的收集鉴定

热氧化降解过程中挥发产物的收集是通过如图 1 的实验装置来实现的.

尼龙 6 样品膜放入反应瓶进行热氧化,为了获得足够量的挥发产物,氧化反应在 200°C 下进行.反应一段时间后,将收集到的气相挥发产物用 GC-MS 分析鉴定.

1.5 氧化后尼龙 6 的水解产物的分析鉴定

将在 120°C 氧化变黄的尼龙 6 膜样品在氮气保护下用 6mol/L 的 HCl 溶液进行水解,而后用

* 1998-09-25 收稿,1999-06-05 修稿;中国石化总公司聚酰胺技术开发中心资助项目(合同号 X596017)

乙醇酯化.用氯仿萃取酯化液,而后用 GC-MS 分析鉴定水解产物的结构.

所有的紫外测试是在 SP1750 Ultraviolet

Spectrophotometer 上进行的,GC-MS 是在日本 Shimadzu 公司生产的 GC-17A Gaschromatography 和 QP-5000 质谱仪上进行的.

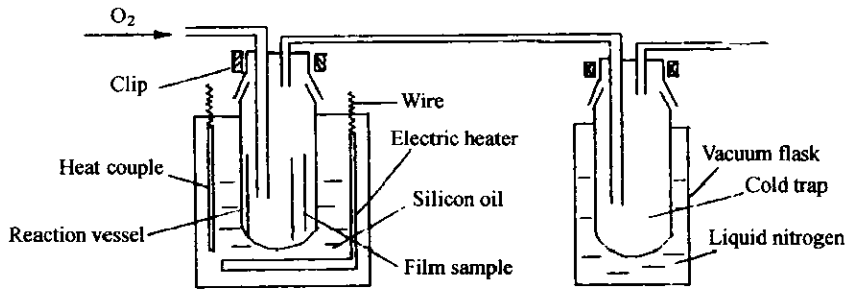


Fig. 1 Experimental device of thermo-oxidation

2 结果与讨论

2.1 热氧化降解过程中高分子链上化学基团的变化

图 2 示出尼龙 6 样品在 120℃ 热氧化过程中氢过氧化物、羰基、羧基和氨基含量的变化.由图

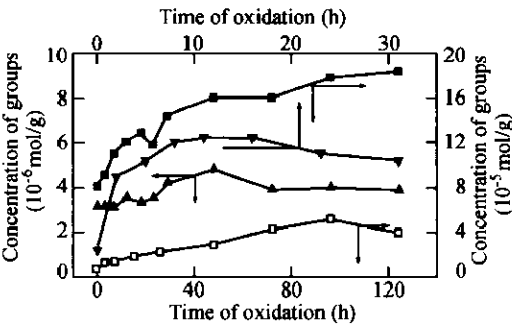


Fig. 2 The changes in concentration of hydroperoxide (▼), carbonyl group (□), end acid (■) and amine groups (△) produced in oxidized nylon 6 with the time of oxidation at 120℃

可以看出,氢过氧化物的含量首先是迅速增大,大约经过两个小时之后就达到其稳定浓度,其稳定浓度仅为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$.这表明氢过氧化物在聚酰胺热氧化过程中是一种极不稳定的中间产物.而从图中也可发现尼龙 6 在热氧化降解过程中端羧基含量逐渐增大而端氨基含量基本不变.这表明在聚酰胺热氧化降解过程中可能很少涉及酰胺键的断裂反应,而主要是碳碳键的断裂反应,所形成的碳自由基进一步与氧反应形成各种含氧基团,包括羧基,从而使端羧基含量不断增大.从图中也可看出羰基的含量随着氧化时间的延长而逐渐增加.

图 3 示出尼龙 6 样品经过氧化不同时间后溶液的紫外吸收的变化,从图中可以看出随着氧化的进行,在 270~290nm 波长范围出现明显的吸收峰,这与氧化后的尼龙 6 的羰基测定结果是一致的.

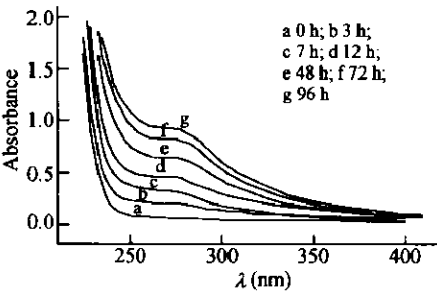


Fig. 3 The change in UV spectrum of solution of oxidized nylon 6 in 0.4mol/L sulfuric acid/methanol mixture with the time of oxidation at 120℃

Table 1 Volatile products characterized by GC-MS

Peak number	Substance detected	M_w	% Total name
PKNo. 1	Unknown substance	-	14.12
PKNo. 2	Pyridine	79	5.45
PKNo. 3	Acetic acid	60	16.59
PKNo. 4	Cyclopentanone	84	3.17
PKNo. 5	Formamide	45	6.32
PKNo. 6	Formamide	45	4.95
PKNo. 7	Butyrolactone	86	3.57
PKNo. 8	δ -Valerolactone	100	38.73
PKNo. 9	N-methyl-3-pyrroline-2-one	97	4.95
PKNo. 10	Glutarimide	113	2.15
PKNo. a	2-Vinylpyrrolidone	111	-
PKNo. b	Succinimide	99	-
PKNo. c	Caprolactam	113	Most abundant

2.2 气相挥发产物分析鉴定结果

尼龙 6 样品在 200℃ 氧化时所收集的气相挥发产物的 GC-MS 分析结果示于图 4 和表 1. 由

GC-MS 谱图及表 1 可以看出,尼龙 6 在热氧化降解过程中产生了很多挥发产物,包括一系列环状产物,其中尤以己内酰胺量为最大,其次是 γ -戊

内酯及甲酰胺,乙酸及吡啶,这些产物的存在表明了尼龙 6 氧化降解反应的复杂性.显然,在尼龙的氧化降解机理中,应当包含一些成环反应.

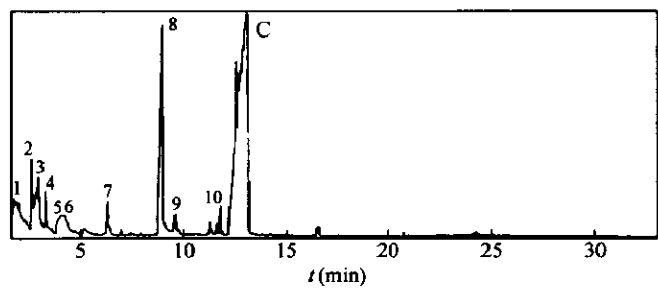


Fig. 4 The total ions chromatogram(TIC) of the volatile products collected during thermo-oxidation of nylon 6 at 200℃

2.3 水解产物分析鉴定结果

氧化后的尼龙 6 的水解产物的 GC-MS 的分析鉴定结果示于图 5 和表 2. 由表 2 可以看出,水解产物经乙酯化后产物主要是己二酸的单乙酯和二乙酯,以及丁二酸和戊二酸乙酯,还有少量的环戊内酯、己内酰胺及氨基酮酸酯等.大量的己二酸酯的生成表明,氧化的尼龙 6 分子链上存在较多的酰亚胺结构—CONHCO(CH₂)₄CO—,这是和

其他作者的结果^[1,5]一致的.而酮酸酯的生成,则说明了存在—CONH(CH₂)₄COCONH—结构.这就是说在主要发生和聚酰胺的 N 相连的亚甲基上的夺氢反应的同时,也可发生和酰胺基的羰基相连的亚甲基上的夺氢反应.这一点对全面了解尼龙的氧化机理是很重要的.还应指出的是,我们的工作证明,正是上述 α -羰基酰胺结构是造成聚酰胺氧化变色的根源^[7].

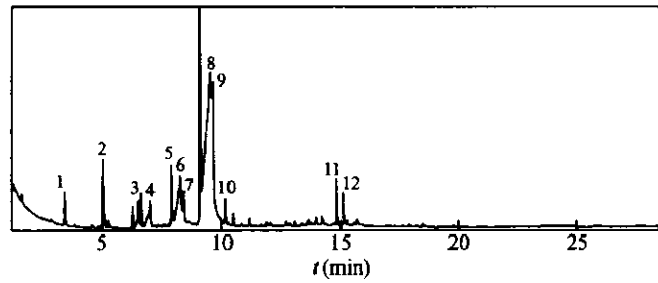


Fig. 5 The total ions chromatogram(TIC) of the chloroform extracted substances from the derivatives of the hydrolysis products of oxidized nylon 6 with ethanol

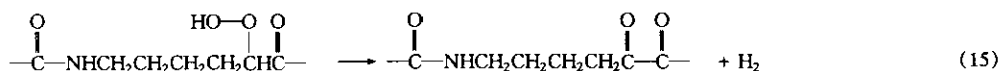
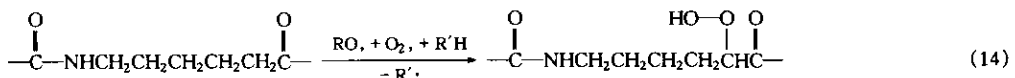
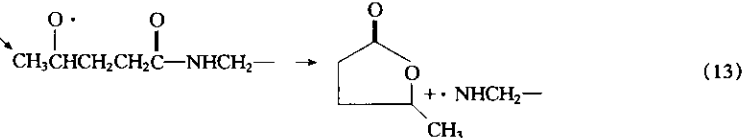
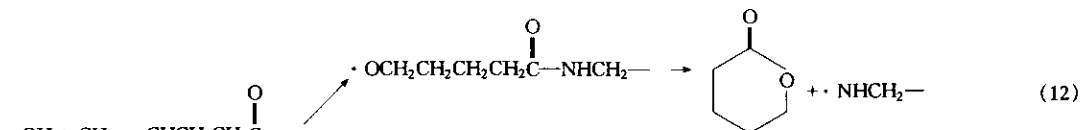
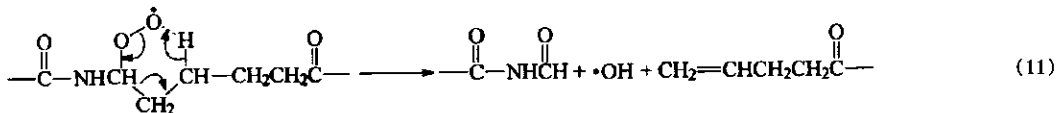
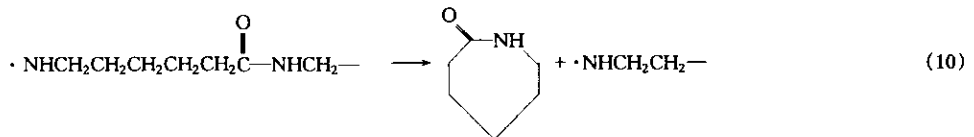
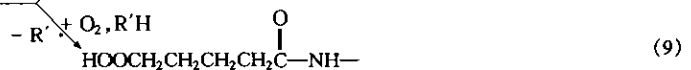
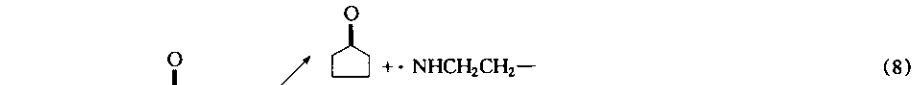
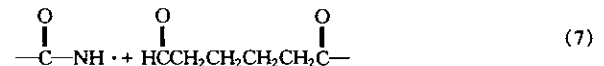
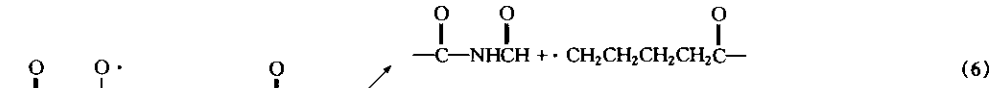
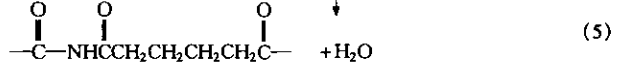
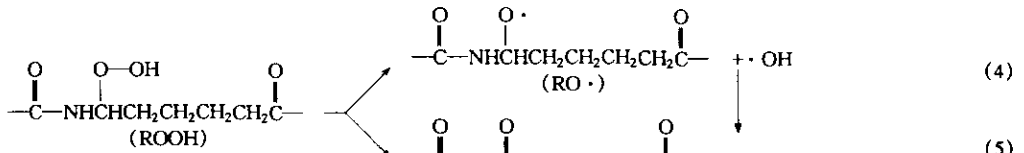
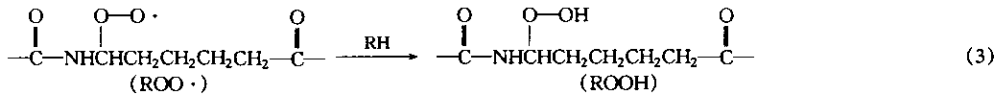
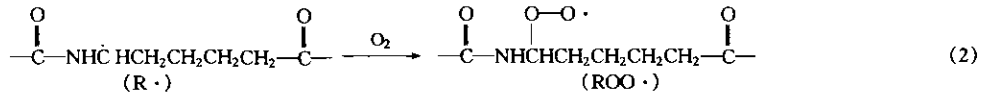
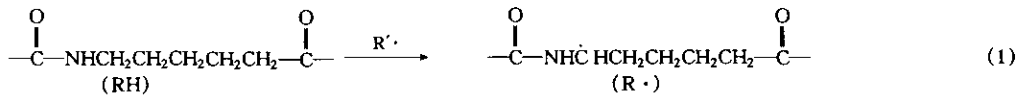
Table 2 Detected substances from chloroform extractives by GC-MS

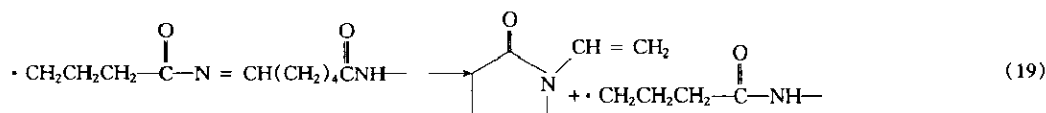
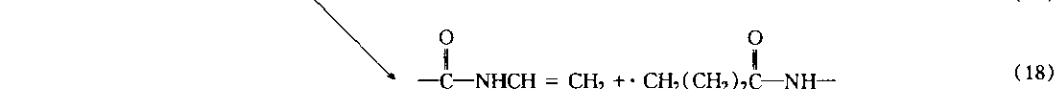
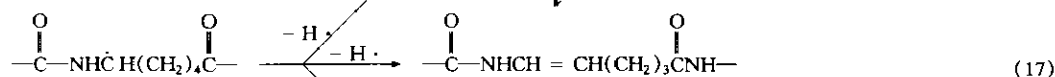
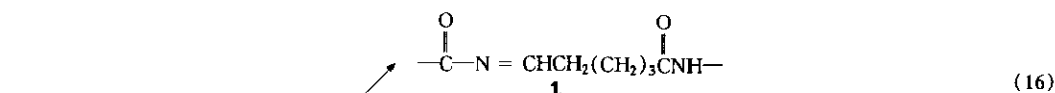
Peak number	Detected substance	M _w	% Total name
PKNo. 1	γ -Valerolactone	100	1.31
PKNo. 2	δ -Valerolactone	100	4.46
PKNo. 3	Methyl ethyl succinate	160	2.54
PKNo. 4	Diethyl succinate	174	3.43
PKNo. 5	Diethyl glutarate	188	2.68
PKNo. 6	N-hydroxymethyl-2-pyrrolidinone	115	9.39
PKNo. 7	Caprolactam	113	2.43
PKNo. 8	Adipic acid diethyl ester	202	—
PKNo. 9	Adipic acid monoethyl ester	174	50.14
PKNo. 10	Adipic acid monoethyl ester	174	18.35
PKNo. 11	6-Amino-2-oxo-caproic acid ethyl ester	173	1.33
PKNo. 12	Unknown substance	—	1.89
PKNo. 13	Unknown substance	—	2.05

2.4 热氧化降解机理

从气相挥发产物结果来看,主要是己内酰胺和环戊酮,与文献^[9]的结果是一致的,而我们所检测出的戊内酯和少量含氮的环状化合物则还未见诸报道,而这些产物的存在对阐述聚酰胺的热氧化降解机理是很有帮助的.从氧化后尼龙 6 的水解研究结果来看,可以推断出氧化过程中有大量的与氮原子相邻的亚甲基被氧化成羰基,因为存在大量的己二酸酯,同时还有别的羰基生成.结合尼龙 6 在热氧化降解过程中化学基团的变化情况和气相挥发产物的鉴定结果以及氧化尼龙 6 的水解研究结果,我们提出了以下比较全面的热氧

化降解机理:





下面就此机理作一些说明. 反应体系中最初产生的自由基($\text{R}'\cdot$)通过反应(1)夺取和 N 相连的亚甲基上的氢形成大分子自由基 $\text{R}\cdot$, 反应(2)、(3)是链传递过程, 产生过氧自由基 $\text{ROO}\cdot$ 和氢过氧化物 ROOH . 氢过氧化物可以按反应(4)分解形成新的自由基而形成链反应, 也可以按反应(5)进行生成酰亚胺基团, 这也解释了氧化尼龙 6 水解产物中存在大量己二酸的实验结果. 氢过氧化物分解形成的烷氧自由基按照反应(6)、(8)进行就生成环戊酮, 按照(6)、(9)又形成新的氢过氧化物, 其进一步分解可按照类似反应(12)方式形成戊内酯. 与氮相邻的亚甲基上的夺氢反应形成的自由基与氧形成的过氧自由基按照反应(11)、(12)形成 δ -戊内酯, 这就是气相挥发产物中存在大量 δ -戊内酯的原因. 反应(8)、(12)都会生成氨基自由基, 氨基自由基按照反应(10)进行生成己内酰胺和新的氨基自由基, 此反应循环进行, 这就是气相挥发产物中存在最大量的己内酰胺的原因. 水解产物中存在 γ -戊内酯、 δ -戊内酯是反应(11)、(12)和(13)过程中形成的. 产生环戊酮的量之所以比己内酰胺和戊内酯要少, 主要是由于碳

自由基除了能发生(8)式所示的成环反应之外, 还能与氧反应形成过氧自由基, 或通过夺氢反应生成更稳定的自由基. 正是由于碳自由基具有可通过多种途径向别的物种转变, 因而使聚酰胺的热氧化降解历程变得非常复杂. 由于实验中发现氧化产物中有 α -羰基酰胺结构, 因此应当有自由基夺取与酰胺的羰基相连的亚甲基上的氢的反应发生. 这个夺氢反应及接下去进行的类似(2)、(3)、(5)的反应, 就是反应式(14)、(15)所表示的过程. 反应(1)~(15)解释了尼龙 6 热氧化降解时部分气相挥发产物的可能生成机理及相应的水解实验结果. 至于气相挥发产物中产生的吡啶等少数产物的生成机理, 据现有的实验结果尚难以解释, 我们推测它们有可能通过类似反应(16)~(19)的脱氢、烯键互变异构及成环等过程而生成的. 在上述反应体系中, 两个大分子自由基复合将导致交联, 而实际上反应体系中的自由基含量很低, 交联反应发生不多, 而上述许多反应(如反应(6)、(7)、(11)、(18)等)都导致高分子链的断裂, 所以随着氧化的进行, 主要发生聚酰胺的降解过程.

REFERENCES

- 1 Левантовская И И, Коварская Б М, Дрлюк Г, нейман М Б. Высокомолекул Соед, 1964, 6: 1885~1890
- 2 Allen N S, Harrison M J. Eur Polym J, 1985, 21: 517~526
- 3 Do C H, Pearce E M, Bulkin B J. J Polym Sci, part A: Polym Chem, 1987, 25: 2409~2424
- 4 Fromageot D, Roger A, Lemaire J. Angew Makromol Chem, 1989, 170: 71~85
- 5 Lemaire J, Arnaud R, Gardette J L. Polym Degrad Stab, 1991, 33: 277~294
- 6 Lanska B. Eur Polym J, 1994, 30: 197~204
- 7 Li Rongfu, Hu Xingzhou. Polym Degrad Stab, 1998, 62: 523~528
- 8 Roger A, Sallet D, Lemaire J. Makromolecules, 1985, 18: 1771~1775
- 9 Fubuhong(服部宏). Gaofenzi(高分子)[日], 1962, 11: 431~437

MECHANISM OF THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAMIDE

LI Rongfu, HU Xingzhou

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The thermo-oxidative degradation of polyamide 6 (PA 6) was investigated by means of detailed analysis of the reaction products. The changes in the contents of main groups produced in PA 6 during thermo-oxidation were determined by chemical methods. The volatile products of PA 6 during thermo-oxidation were collected and characterized by GC-MS. The hydrolysis products of oxidized PA 6 were also characterized by GC-MS. Experimental results showed that the hydroperoxide was the initial oxidation product of PA 6, and through its decomposition and further reactions, various oxidation products were formed, such as keton group and carboxylic group. From the analysis of hydrolysis products of oxidized PA 6, it was shown that a large amount of imide group was formed on the main chain. But at the same time some keton amide group $[-CO-NH-(CH_2)_4-CO-CO-NH-]$ was also formed on the main chain. It means that although hydrogen-abstracting reaction by radicals mainly occurs at the methylene group adjacent to the nitrogen atom, it can occur at the methylene group adjacent to the carbonyl group of amide group as well. From the analysis of the volatile products, of great interest is that a lot of cyclic compounds, which had not been reported yet, were formed during thermo-oxidation of PA 6. It indicates that some cyclization reactions should be included in the oxidation process of PA 6. On the basis of all the obtained experimental results a complete mechanism of PA thermo-oxidative degradation was suggested. The mechanism contains the hydrogen-abstracting reaction by radicals at the methylene group adjacent to nitrogen atom and at the methylene group adjacent to the carbonyl of amide group, a series of radical-addition-cyclization reactions, and radical induced chain-scission reactions. It can well explain the results of the product analysis.

Key words Polyamide, Thermo-oxidative degradation, Mechanism, Radical reaction